

ИССЛЕДОВАНИЕ ШОРТИТА ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 8 ГПа МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

Бородина У.О., Горяйнов С.В.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск,
uli-aniya@mail.ru, svg@igm.nsc.ru*

В работе представлено КР-спектроскопическое исследование природного шортита, сжатого до 8 ГПа в алмазной ячейке в среде KBr. Шортит, $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ – редкий карбонатный минерал, интерес к которому обусловлен его присутствием в минеральных включениях в кимберлитах. Присутствие шортита в неизменённых кимберлитах предполагает его участие в эволюции кимберлитового расплава.

Мелкозернистый агрегат поликристаллического шортита из щелочно-карбонатных нодулей восточной кимберлитовой трубки Удачная [Golovin, 2016; Kamenetsky, 2007] был помещён в отверстие гаскетной алмазной ячейки и сжат до 8 ГПа. Порошок KBr был использован в качестве безводной среды. Устройство алмазной ячейки основано на модифицированной конструкции Мао-Белла [Fursenko, 1984] и включает в себя два алмаза с диаметром кулет 1 мм. КР-спектры, возбуждённые неодимовым лазером (532-нм линия) мощностью 40 мВ, записаны на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, оснащённом CCD детектором, в области от 70 до 3800 cm^{-1} . Спектральное разрешение составляло 2.5 cm^{-1} и обеспечивало точность положений пиков около 0.5 cm^{-1} . Давление оценивалось по сдвигу $^5\text{D}_0$ – $^7\text{F}_0$ флуоресцентной линии $\text{Sm}^{2+}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ [Rashchenko, 2015].

КР-спектр шортита при атмосферном давлении представлен на рис. 1. Наиболее интенсивные полосы

при 1072 и 1091 cm^{-1} соответствуют двум компонентам симметричных C–O колебаний, $\nu_{\text{IL}}(\text{CO}_3)$ и $\nu_{\text{IH}}(\text{CO}_3)$. Их расположение согласуется с данными RRUFF (ID R040184, R050248). Четыре пика в области 696–731 cm^{-1} относятся к расщеплённой $\nu_4(\text{CO}_3)$ моде. В низкочастотной области спектра при 100–300 cm^{-1} находятся моды колебаний решётки.

С повышением давления моды симметричных $(\text{CO}_3)^{2-}$ ν_1 колебаний демонстрируют линейный сдвиг в сторону больших волновых чисел. Соответствующие ν/P зависимости представлены на рис. 2. Помимо увеличения волнового числа, можно отметить постепенное уширение пиков. Достаточно монотонная зависимость положения мод от давления подразумевает отсутствие фазовых переходов в исследуемой области давлений. В то же время, в зависимостях волновых чисел и ширин мод от давления наблюдаются незначительные аномалии при 2 ГПа, что предполагает некоторое разупорядочение карбонатных групп. Можно различить два диапазона давлений, 0–2 ГПа и 2–3 ГПа, в которых ν/P зависимости наиболее близки к прямой с соответствующими коэффициентами наклона 5.0 и 3.5 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ как для ν_{IL} , так и для ν_{IH} моды.

В спектрах колебаний решётки и $(\text{CO}_3)^{2-}$ ν_4 колебаний не наблюдается ощутимых аномалий, за исключением некоторых изменений интенсивности и постепенного уширения пиков, которое начинается

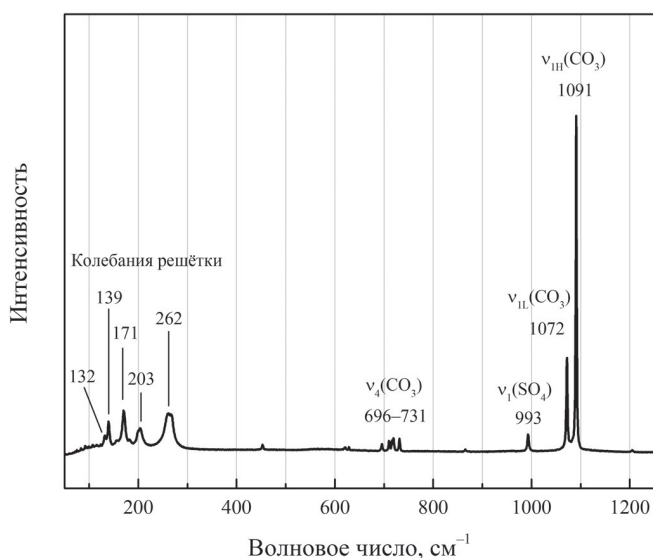


Рис. 1. КР-спектр шортита при атмосферном давлении

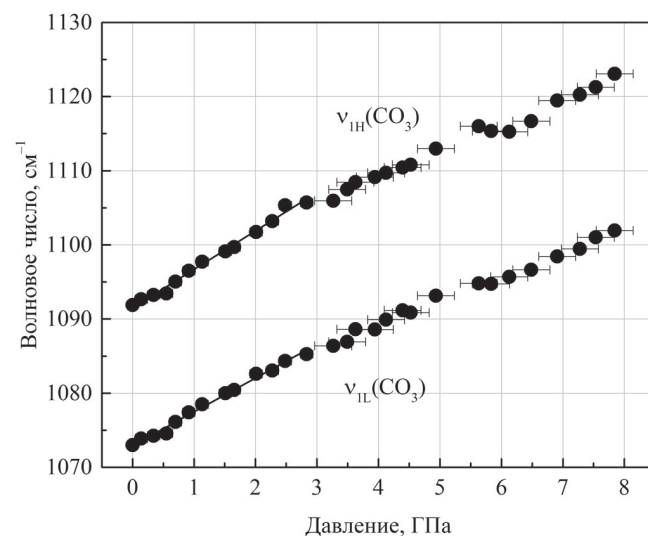


Рис. 2. ν/P зависимости для мод $(\text{CO}_3)^{2-}$ ν_1

Таблица 1. Коэффициенты сдвигов мод КР-спектра шортита и ньеререита при повышении давления

	Шортит (текущая работа)			Шортит [Wil- liams, 2015]	Ньеререит [Rashchenko, 2017]		
	ν , см^{-1} (при $P_{\text{атм}}$)	$d\nu/dP$, $\text{см}^{-1}/$ ГПа	Диапазон давлений, ГПа	$d\nu/dP$, $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$	ν , см^{-1} (при $P_{\text{атм}}$)	$d\nu/dP$, $\text{см}^{-1}/$ ГПа	Диапазон давлений, ГПа
Колебания решётки	132	0.8 ± 0.1	0–8.0				
	139	1.4 ± 0.1	0–8.0				
	171	1.8 ± 0.1	0–8.0				
	203	2.7 ± 0.2	0–8.0				
	262	3.4 ± 0.3	0–4.0				
$\nu_4(\text{CO}_3)$	696	2.5 ± 0.2	0–8.0				
	710	2.4 ± 0.3	0–5.5			2.6	<0.5
	719	1.6 ± 0.1	0–8.0		708+712	0.6	0.5–3
	731	3.4 ± 0.2	0–8.0			1.4	>3
$\nu_1(\text{CO}_3)$						6.0	<0.5
	1072	4.5 ± 0.3	0–3.0	3.75	1077	2.4	0.5–3
		3.6 ± 0.3	0–8.0			3.7	>3
	1091	5.2 ± 0.3	0–3.0	4.25	1086	4.3	<3
		3.9 ± 0.3	0–8.0			3.9	>3

Данные Williams et al. (2015) и Rashchenko et al. (2017) получены для области давлений 0-10 ГПа и 0-6.4 ГПа, соответственно.

около 3.5 ГПа и, вероятно, вызвано отклонением от гидростатических условий. В этом отношении поведение шортита при высоких давлениях аналогично поведению схожего по составу карбоната ньеререита [Rashchenko, 2017]. Неравномерные сдвиги ν_1 и ν_4 мод при повышении давления также наблюдаются в КР-спектрах ньеререита при относительно низком давлении 0.5 ГПа.

В таблице 1 приводится сравнение коэффициентов барических сдвигов пиков, определённых для шортита в данной работе, с опубликованными данными для шортита [Williams, 2015] и ньеререита [Rashchenko, 2017].

Исходя из ν/P зависимостей мод $\nu_{\text{IL}}(\text{CO}_3)$ и $\nu_{\text{IH}}(\text{CO}_3)$, полученных для диапазона давлений 0-3 ГПа в квази-гидростатическом режиме, можно вывести следующие соотношения:

$$P \text{ (ГПа)} = 0.2189 \cdot \nu_{\text{IL}} \text{ (см}^{-1}\text{)} - 234.89 \text{ (}\pm 0.2 \text{ ГПа)};$$

$$P \text{ (ГПа)} = 0.1902 \cdot \nu_{\text{IH}} \text{ (см}^{-1}\text{)} - 207.59 \text{ (}\pm 0.2 \text{ ГПа)}.$$

Эта шкала может быть использована для определения остаточных давлений в шортит-содержащих включениях в минералах карбонатитов [Zaitsev, 2002] и кимберлитов [Kamenetsky, 2009]. Предел действия данной шкалы давлений, 3 ГПа, превышает известные оценки остаточного давления в минералах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fursenko B, Kholdeyev O, Litvin Y, Kropachev V (1984) Apparatus with transparent anvils-windows for optical and X-ray analysis under high pressure (Abstract Only). *Pribory i Tekhnika Eksperimenta* (Moscow, USSR):174-178
2. Golovin AV, Sharygin IS, Korsakov AV (2016) Origin of alkaline carbonates in kimberlites of the Siberian craton: Evidence from melt inclusions in mantle olivine of the Udachnaya-East pipe. *Chemical Geology*
3. Kamenetsky V, Sharygin V, Kamenetsky M, Golovin A (2006) Chloride-carbonate nodules in kimberlites from the Udachnaya pipe: alternative approach to the evolution of kimberlite magmas. *Geochemistry International* 44:935
4. Kamenetsky VS, Kamenetsky MB, Sharygin VV, Faure K, Golovin AV (2007) Chloride and carbonate immiscible liquids at the closure of the kimberlite magma evolution (Udachnaya-East kimberlite, Siberia). *Chemical Geology* 237:384-400
5. Kamenetsky VS, Kamenetsky MB, Weiss Y, Navon O, Nielsen TF, Mernagh TP (2009) How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. *Lithos* 112:334-346

6. Rashchenko SV, Goryainov SV, Romanenko AV, Golovin AV, Korsakov AV, Moine BN, Mikhno AO (2017) High-pressure Raman study of nyerereite from Oldoinyo Lengai. *Journal of Raman Spectroscopy*
7. Rashchenko SV, Kurnosov A, Dubrovinsky L, Litasov KD (2015) Revised calibration of the Sm: SrB₄O₇ pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale. *Journal of Applied Physics* 117:145902
8. Williams Q, Vennari C, O'Bannon III E High pressure Raman and single crystal X-ray diffraction of the alkali/calcium carbonate, shortite. In: AGU Fall Meeting Abstracts, 2015.
9. Zaitsev AN, Chakhmouradian AR (2002) Calcite–amphibole–clinopyroxene rock from the Afrikanda complex, Kola Peninsula, Russia: mineralogy and a possible link to carbonatites. II. Oxysalt minerals *The Canadian Mineralogist* 40:103-120.